

Nanotechnologie auf dem Vormarsch

Die Nanopartikel-Modifizierung ermöglicht einen völlig neuen Freiheitsgrad für das Design von Dünnschichtsystemen. Für industrielle Anwendungen ist derzeit die Verbesserung der mechanischen Eigenschaften durch Nanopartikel-Modifizierung besonders attraktiv.

Die industrielle Schicht- und Oberflächentechnik wird seit jeher durch den Wunsch getrieben, Bauteiloberflächen mit neuen Funktionen zu versehen: Geringe Reibung, hohe Härte, niedriger Verschleiß und Korrosionsschutz, elektrische Leitfähigkeit, spektral selektives Verhalten, katalytisches Verhalten und dergleichen können mit Hilfe der Dünnschichttechnologie selbst dann erreicht werden, wenn die verwendeten Substratmaterialien für die zugrunde liegende Anwendung ohne Beschichtung völlig ungeeignet sind. Das grundlegende Prinzip besteht dabei in der Trennung der physikalischen Wirkungsmechanis-

men im Hinblick auf Volumeneigenschaften (zum Beispiel statische Belastung) des Bauteils und Oberflächeneigenschaften (zum Beispiel Korrosionsschutz, optische Reflexion), welche durch die Oberflächenbeschichtung vermittelt werden.

Ein ganz analoger Trend ist in den letzten Jahren im Bereich der Materialentwicklung für neue Dünnschichtsysteme zu erkennen: Hier besteht die Möglichkeit, die Eigenschaften von Beschichtungen durch den Übergang zu heterogenen Systemen fundamental zu ändern. Als Schlüssel erweist sich dabei die Nanopartikel-Modifizierung dünner Schichten. Es handelt sich

dabei um einen völlig neuen Freiheitsgrad für das Design von Dünnschichtsystemen, welcher aller Voraussicht nach die Entwicklung der industriellen Schicht- und Oberflächentechnik nachhaltig bestimmen wird.

Nanostrukturierte Beschichtungen

Der Aufbau von nanostrukturierten Beschichtungswerkstoffen wird in Bild 1 verdeutlicht. Die klassischen Dünnschichtsysteme wie galvanische Überzüge, keramische Schichten, Plasma-polymere und DLC-Schichten sind durch einen homogenen Schichtaufbau gekennzeichnet. Zugrunde liegt dabei entweder ein organisches oder ein anorganisches Netzwerk. Bereits die Kombination dieser zwei Verfahrenssysteme hat in den 90er Jahren für einen enormen Entwicklungsschritt gesorgt /1/: Die organische Modifikation keramischer Schichten ermöglichte bereits an sich gegensätzliche Materialeigenschaften, wie zum Beispiel die Kombination von Härte mit elastischer Verformbarkeit. Solche organisch modifizierten Keramiken (Ormocere) werden großtechnisch mittels Sol-Gel-Technologie nasschemisch aufgebracht, um zum Beispiel transparenten Kratzschutz für Brillengläser zu erzielen /2/.

Die Nanopartikel-Modifizierung von Beschichtungswerkstoffen eröffnet einen neuen Weg für die Weiterentwicklung der Beschichtungswerkstoffe. Nanopartikel mit Teilchendurchmessern von wenigen nm bis zirka 100 nm stellen zwar oftmals klassische Materialien dar wie Fe, Si, SiO₂, TiO₂, ITO, bieten jedoch aufgrund ihrer Nanoskaligkeit gegenüber dem Bulkmaterial fundamental veränderte Eigenschaften /3/.

Optische und elektronische Anwendungen profitieren von der geringen

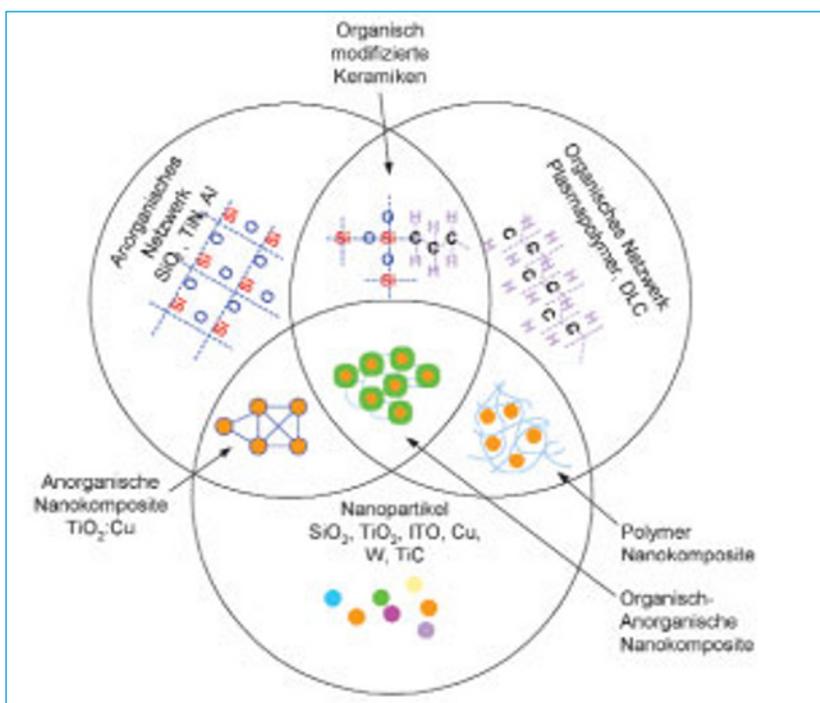


Bild 1: Übersicht zu den prinzipiellen materialwissenschaftlichen Möglichkeiten für die Synthese nanostrukturierter Beschichtungen

Teilchengröße durch Quantum-Confinement-Effekte. Null-dimensionale Strukturen ermöglichen verbesserte lichtemittierende Dioden, nichtlineare optische Effekte und optische Speicher. Gerade die Einbettung von Si-Nanopartikeln in eine SiO_2 -Matrix ist sehr attraktiv, da solche Systeme Elektrolumineszenz und damit die Realisierung lichtemittierender Bauteile in Si-Technologie ermöglichen.

Nanopartikel-modifizierte Schichten ermöglichen den Aufbau extrem sensibler Gassensoren, sie bieten hohe Dielektrizitätskonstanten für Kondensatoranwendungen, steigern die Stromdichte in Hochtemperatur-Supraleitern, ermöglichen Laser auf der Basis von in Polymeren eingebetteten TiO_2 -Partikeln sowie hart- und weichmagnetische Schichten mit bisher nicht zugänglichen Eigenschaften.

Für die industrielle Anwendung ist zum jetzigen Zeitpunkt die Verbesserung der mechanischen Eigenschaften durch Nanopartikel-Modifizierung besonders attraktiv. Diese Anwendung wird im folgenden näher vorgestellt.

Sol-Gel Prozesse und Nanolacke

Die in den letzten Jahren erzielten Fortschritte im Bereich der Lackiertechnik und im Bereich der Kunststoffbeschichtung sind eng mit den Fortschritten bei der Synthese heterogener, nanostrukturierter Materialien verknüpft. Produkte wie Kunststoff-Streuscheiben für Scheinwerfer und Kunststoff-Brillengläser sind erst durch den Einsatz von Polysiloxan-Lacken möglich geworden, welche bei der Härtung unterschiedliche Vernetzungsgrade des organisch-anorganischen Netzwerkes ausbilden, so

dass hochvernetzte harte Bereiche in schwach vernetzte duktile Bereiche eingebettet sind /4/.

Durch Nanopartikel modifizierte organisch-anorganische Schichten erweitern das Eigenschaftsprofil der organisch-anorganischen Schichtsysteme nochmals beträchtlich. Das Potenzial dieser Systeme erschließt sich wie oben angedeutet aus der Möglichkeit, die Gesamtfunktion der Beschichtungen in Teilfunktionen zu separieren: Beispielsweise müssen die klassischen Kratzschutzlacke auf Polysiloxan-Basis zur Kratzschutz-Ausrüstung von Kunststoffen einen sehr hohen anorganischen Vernetzungsgrad aufweisen, um eine hinreichend harte Oberfläche zu generieren. Es handelt sich um glasähnliche Schichten, welche bereits bei moderater Dehnung von etwa 1,2% zur Rissbildung neigen. Unter extremen Bedingungen in Bezug auf Temperaturwechselbelastung sowie chemisch/abrasiven und UV-Angriff weisen solche Systeme bisher noch nicht die geforderte Beständigkeit auf. Polymerähnliche Beschichtungen andererseits können Dehnungen um 10% ohne Rissbildung aufnehmen, sind jedoch bezüglich ihrer Oberflächenhärte zu weich, so dass das Bauteil nicht hinreichend geschützt wird.

Die Nanopartikel-Modifizierung von Lacken ermöglicht es, eine hohe

Härte mit einer hohen Dehnbarkeit zu kombinieren. Dies gelingt durch das Einbetten von harten, keramischen Nanopartikeln in eine vergleichsweise duktile Matrix.

Ein besonders wichtiges Beispiel stellt die Einführung von Nanolacken als Top-Coat für den transparenten Kratzschutz von Automobil-Lackierungen dar. Hier hat das Unternehmen DaimlerChrysler in Kooperation mit dem US-amerikanischen Lackhersteller PPG Pionierarbeit geleistet. Mit dem kürzlich bei DaimlerChrysler flottenweit eingeführten Kratzschutzlack wurde eine Verbesserung des Kratzschutzes etwa um den Faktor 4 erzielt, gemessen anhand der Glanzänderung nach einer vorgegeben Anzahl von Fahrzeugwäschen. Maßgeblich dafür ist die Nanopartikel-Modifizierung, welche durch Zugabe oxidischer Nanopartikel mit einem Gewichtsanteil von etwa 1 wt. % erzielt wird /5/.

Plasmabeschichtungen

Die oben vorgestellten nasschemischen Verfahren weisen ein erhebliches Potenzial für die Nanostrukturierung von Schichtsystemen auf. Die nasschemische Route ist jedoch mit großen Problemen verknüpft,

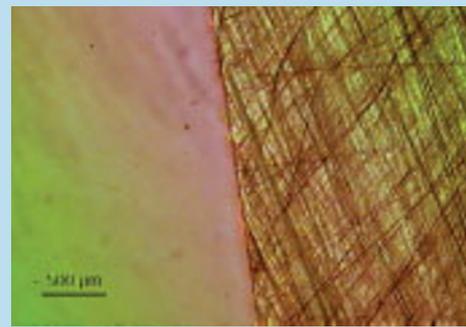
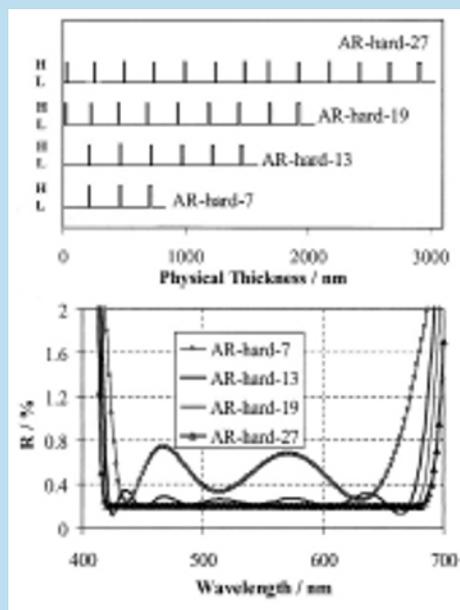


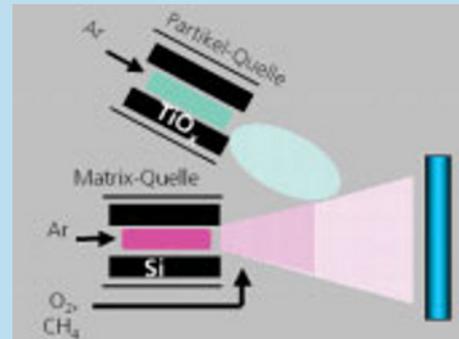
Bild 2: Profil des Brechungsindex und Reflexionsspektren für unterschiedliche AR-hard-Schichtsysteme auf Zeonex (links) und Verhalten nach Stahlwolltest (oben) für das Schichtsystem AR-hard-27 auf Zeonex (Quelle: /6/)

welche ihre breite Umsetzbarkeit erschweren:

- ◆ Ein Kernproblem ist das Redispersieren von Nanopartikeln. Aufgrund ihrer extrem großen Oberflächen neigen diese zur Agglomeration und sind in Lösung allgemein nur unvollkommen zu redispersieren.
- ◆ Ein weiteres Problem stellt die Einstellung von Nicht-Gleichgewichtszuständen dar: Die nasschemisch ablaufenden Prozesse werden in erster Linie durch die Gesetzmäßigkeiten der Thermodynamik bestimmt. Plasma-beschichtungsprozesse dagegen arbeiten weit ab des thermodynamischen Gleichgewichts, so dass auch metastabile, nasschemisch nicht herstellbare Phasenzusammensetzungen möglich werden.
- ◆ Aus technischer Sicht das größte Problem ist jedoch die in nasschemischen Verfahren nur sehr eingeschränkt vorhandene Möglichkeit, Interferenzoptik in nasschemisch aufgebraute Beschichtungen zu integrieren.

Ein klassisches Beispiel ist auch hier die Brillenbeschichtung: Oberhalb des transparenten Kratzschutzlackes wird mittels PVD-Beschichtung eine Antireflex-Ausrüstung aufgebracht. Es handelt sich dabei um zwei völlig unabhängige, nacheinander ablaufende Beschichtungsprozesse, welche erhebliche Kosten verursachen. PECVD-Plasmaverfahren zur Herstel-

Bild 3: Schema des Verfahrens zur Herstellung von Plasma-Nanokompositen durch Gasflusssputtern. Die Herstellung der Nanopartikel erfolgt in der Partikel-Quelle bei hohem Druck ($p_{\text{tot}} \approx 1$ mbar) und hoher Leistungsdichte ($P/A \approx 50$ /cm²) durch Gasphasen-Nukleation. Die Matrix kann oxidisch und damit hart oder C-modifiziert und damit zäh-elastisch eingestellt werden. Am Substrat werden die Teilchenströme von Matrix-Quelle und Partikel-Quelle überlagert, so dass ein selbst organisierter Einbau der in-situ erzeugten Nanopartikel erreicht wird.



lung von Kratzschutzbeschichtungen gewinnen daher mehr und mehr an Bedeutung: Bisher kommen für die PECVD homogene, zäh-elastisch eingestellte Metalloxide zum Einsatz, welche neben der Kratzschutzfunktion auch die Integration eines Interferenzsystems ermöglichen. Eine besonders gute Gesamtfunktionalität der Beschichtungen wird für das am Fraunhofer IOF entwickelte AR-hard-Schichtsystem erreicht /6/, dessen Aufbau in Bild 2 dargestellt ist und dessen Entwicklung in 2003 mit dem Fraunhofer-Preis ausgezeichnet wurde.

Im Unterschied zu herkömmlichen Mehrlagen-Breitband-Entspiegelungen basiert das AR-hard-Design auf dem optischen Konzept der symmetrischen Perioden. Hier kommen sehr dünne Einzelschichten eines Hoch-Index-Materials zum Einsatz, die in vergleichsweise dicke Schichten eines

Niedrig-Index-Materials eingebettet sind. Neben der Interferenzoptik wird durch die wenige nm dicken hochbrechenden Schichten gleichermaßen eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften erzielt, so dass die optisch hochwertigen Beschichtungen zugleich eine leistungsfähige Kratzschutzfunktion bieten.

Eine gegenüber dem oben Vorgestellten nochmals gesteigerte Leistungsfähigkeit von Dünnschichtsystemen ist durch die Entwicklung einer neuer Materialklasse, der Plasma gestützt abgeschiedenen Nanokomposit-Verbundwerkstoffe, zu erwarten. Hier werden die Nanopartikel im Plasmaprozess in-situ fernab des thermodynamischen Gleichgewichts erzeugt. Auf diese Weise wird die Herstellung von Nanopartikeln möglich, die bezüglich ihrer optischen und elektronischen Eigenschaften, ihrer chemischer Funktionalisierung und mechanischen Eigenschaften sowie bezüglich der Partikelgrößen und Partikelgrößenverteilung optimiert sind.

Darüber hinaus wird jegliche unerwünschte Agglomeration der Nanopartikel ausgeschlossen. Die Matrix kann dabei unabhängig von den Nanopartikeln optimiert werden. Für Kunststoffe wird beispielsweise eine duktile Matrix angestrebt, die eine thermische Ausdehnung des Substrats ohne Rissbildung aufnehmen kann. Die Resistenz gegenüber mechanischer Beanspruchung wird durch harte Nanopartikel erreicht, welche die Matrix schützen.

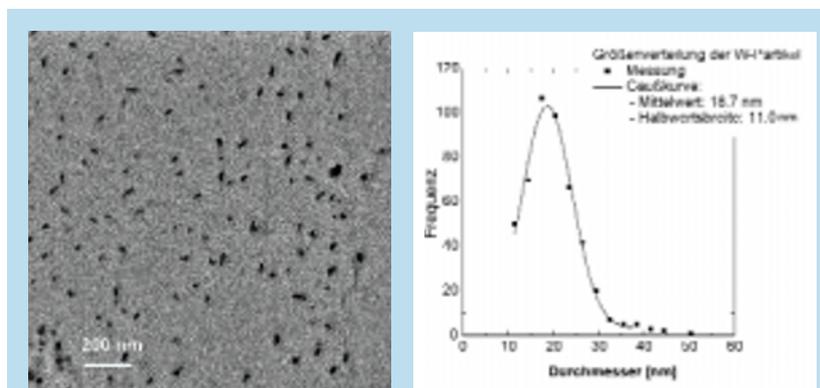


Bild 4: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme (links) und optische Auswertung (rechts) der Größenverteilung für Wolfram-Nanopartikel, die gemäß Bild 3 erzeugt wurden

Eine Möglichkeit der Prozessführung ist in Bild 3 und Bild 4 dargestellt. Die Schichtbildung erfolgt durch Co-Deposition von Matrix und Nanopartikeln mit Hilfe von Hohlkathoden-Gasflusssputterquellen. Es handelt sich dabei um eine selbstorganisiert ablaufende Nano-Strukturierung, welche nicht nur zu überlegenen Materialeigenschaften führt, sondern überdies auch Zusatzfunktionen ermöglicht wie UV-Schutz, Easy-to-Clean-Eigenschaften, Sun-Control-Funktion und die Integration von optischen Interferenzeffekten.

Erfolgreich demonstriert wurde dieser neue materialwissenschaftliche Ansatz am Fraunhofer IST am Beispiel von Nanopartikel modifizierten TiO₂-Schichten [7]. Durch die Nanopartikel-Modifizierung konnte hier die Mikrohärtigkeit von bisher 16 GPa auf bisher unerreichte 24 GPa gesteigert werden. Die so hergestellten Schichten weisen dabei ein erhebliches Potenzial auf, um chemisch weniger stabile DLC Schichten im Bereich der Hochdruck-Einspritztechnik zu ersetzen. Wichtig wird dies insbesondere für kommende Kraftstoff-Generatoren, die auf der Basis nachwachsender Rohstoffe gewonnen werden.

Zusammenfassung und Ausblick

Die vorgestellten Anwendungen und Prozesse deuten es an: Die Nanostrukturierung von Dünnschichtsystemen wird die industrielle Schicht- und Oberflächentechnik grundlegend revolutionieren. Besonders geeignet ist die neue Technologie für leistungsfähige transparente Kratzschutzbeschichtungen. Gerade transparente Kratzschutz-Beschichtungen auf der Basis von Plasma-Nanokompositen werden entscheidend dazu beitragen, die Limitierung der bestehenden Technologien zu umgehen.

Seitens der Fraunhofer-Gesellschaft wird hierzu ein groß angelegtes Forschungsprojekt gestartet, das neben der materialwissenschaftlichen Entwicklung der Plasma-Nanokomposite auch die industrielle Umsetzung für

flächige und 3D-Substrate in den Vordergrund stellt [8].

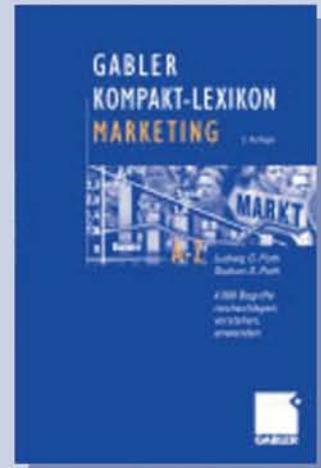
Darüber hinaus wird sich die neue Technologie als Schlüsselkomponente für eine ganze Reihe weiterer Anwendungen erweisen, wie beispielsweise ultraharte keramische Werkstoffe, auch mit optischer Funktion, katalytisch aktive Schichten zum Beispiel für Brennstoffzellen, elektronische Materialien unter Ausnutzung von Quantum-Confinement-Effekten und neuartige GMR- und TMR-Schichten. ■

Literatur

- [1] Benninghoff, H.: *Ormocere sind eine neue Werkstoffklasse; Technische Rundschau Heft 47, 1991, S. 54-59*
- [2] Schottner, G.; Rose, K.; Posset, U.: *Scratch and abrasion resistant coatings on plastic lenses – State of the art, current developments and perspectives; Journal of Sol-Gel Science and Technology 27 (2003), S. 71-79*
- [3] Kruis, E. F.; Fissan, H.; Peled, A.: *Synthesis of nanoparticles in the gas phase for electronic, optical and magnetic applications – a review; J. Aerosol. Sci. 29 (1998), S. 511-535*
- [4] Arkles, B.: *Commercial applications of Sol-Gel-derived hybrid materials; MRS Bulletin Nr. 5, 2001, S. 402-408*
- [5] *Produktinformation zum transparenten Kratzschutzlack CeramiClear von PPG, <http://corporate.ppg.com>*
- [6] Schulz, U.; Schallenberg, U. B.; Kaiser, N.: *Antireflection coating design for plastic lenses; Applied Optics 41 (2002), S. 3107-3110*
- [7] Birkholz, M.; Albers, U.; Jung, T.: *Nanocomposite layers of ceramic oxides and metals prepared by reactive gas-flow sputtering; Surface and Coatings Technology (2004), im Druck*
- [8] *Homepage der Fraunhofer-Gesellschaft zu transparenten Kratzschutzbeschichtungen <http://www.kratzschutz.fraunhofer.de/>*

Der Autor: Dr. Bernd Szyszka,
Fraunhofer Institut für Schicht- und
Oberflächentechnik, Braunschweig,
Tel. 0531/2155-641,
szyszka@ist.fraunhofer.de

Marketing auf den Punkt gebracht



Ludwig G. Poth / Gudrun S. Poth
Gabler Kompakt-Lexikon Marketing

4.500 Begriffe nachschlagen, verstehen, anwenden
 2., vollst. überarb. Aufl. 2003.
 VIII, 590 S. Br.
 EUR 28,90
 ISBN 3-409-29890-8

Das Gabler Kompakt-Lexikon Marketing hilft Ihnen, mit den neuen Ideen und Konzepten des Marketing auf dem Laufenden zu bleiben. In mehr als 4.500 kurzen und prägnanten Stichwörtern erklären Ihnen Poth/Poth die gesamten Grundlagen des Marketing, von den strategischen Aspekten über die Marktforschung bis zum Einsatz der marketingpolitischen Instrumente. Für Einsteiger in die betriebliche Marketing-Praxis, für Studierende an Universitäten und Fachhochschulen und für Teilnehmer an beruflichen Weiterbildungsmaßnahmen ist das Lexikon ein ideales Nachschlagewerk.

Änderungen vorbehalten.
 Erhältlich beim Buchhandel oder beim Verlag.

Abraham-Lincoln-Str. 46,
 65189 Wiesbaden,
 Tel: 06 11 78 78-124,
 Fax: 06 11 78 78-420
www.gabler.de

